

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Molecular Designing of Linear Polymers toward Oxygen-Scavenging and Dielectric Energy Storage Films

線状高分子の分子設計による酸素捕捉能および誘電性
に基づくエネルギー貯蔵能を有するフィルムの創出

申 請 者

Yu	WANG
王	宇

応用化学専攻 高分子化学研究

2019 年 11 月

ガスバリア性高分子フィルムは、外部酸素の侵入を遮断し、酸化劣化を防ぐパッシブバリア層として食品・飲料のパッケージ用途で広く利用されている。飲料用パッケージなどでは特に、パッシブバリア層の内側に酸素捕捉・除去能を有する、いわばアクティブバリア層を積層した高機能性高分子フィルムの開発が期待されている。例えば、不飽和結合を還元性部位とする高分子に酸化触媒を添加したフィルムをアクティブバリアフィルムとする開発研究が進められているが、不飽和結合の導入位置により酸素酸化に対する反応性が異なり、酸素捕捉量も不飽和結合の 0.1 当量以下に留まっている。この場合、速やかな酸素酸化の進行に適した不飽和ポリマーとしての分子設計が求められる。

このように線状ポリマーの一次構造がその機能に顕著に影響する例として、高電圧下で電荷貯蔵する高分子誘電体フィルムが挙げられる。その代表例である二軸延伸したアイソタクチックポリプロピレン(*iso*-PP)フィルムは、単純な化学構造ながら優れたエネルギー密度と充放電効率を兼ね備えているため、ハイブリッド車用のキャパシタ材料などとして開発されている。誘電体ポリマーには、誘電率を高めることに加え、双極子モーメントの大きな置換基の導入と分子鎖のパッキングを考慮した絶縁破壊強度を両立させることが、エネルギー貯蔵向けの設計に求められる。

このような背景のもと、申請者は、ポリマーの一次構造制御に基づく高機能化が化学反応性と固体物性の両面で可能であると着想した。二重結合側鎖が交互に立体配置されるシンジオタクチックポリ(1,2-ブタジエン)では、酸素酸化に対する高い活性と優れたフィルム形成能が見込まれる。従来報告されているジエン系ゴムの酸素酸化機構では、アリル位の炭素-水素結合から水素引き抜きをきっかけとした炭素ラジカル($C\cdot$)の生成、分子間架橋などが進行する。アリル位の炭素は、3 級、2 級、1 級の順に水素が引き抜かれやすいことから、3 級炭素を有するポリ(1,2-ブタジエン)をフィルムマトリクスおよび酸素酸化される基質として選定した。さらにポリマー単位当たりによくの不飽和結合を有するポリノルボルネン誘導体を分子設計によって合成し、アクティブバリアフィルムとして評価した。

また、蓄電エネルギー密度の高い誘電体ポリマーとしてアイソタクチックポリアクリロニトリルに着目した。双極子モーメントの大きいシアノ基を選択することで立体配座がアイソタクチック構造となり、その結果、高分子鎖間のパッキングが強くなるため、高分子鎖の運動性を抑制し絶縁破壊強度の向上および蓄電エネルギー密度の増加が見込まれる。実際に、各種ルイス酸の層状結晶をテンプレートとしたラジカル重合により簡便にアイソタクチック性が向上することを見出し、その効果を明らかにした。以上、本論文では、酸素捕捉特性および高エネルギー貯蔵に資する直鎖ポリマーフィルムについて、特に立体配座を中心とした共通する分子設計の指針を申請者の視点で述べた。

本論文は全 5 章から構成されており、第 1 章は序論、第 2 章では、安全性が高い鉄触媒と不飽和脂肪酸エステルを含むポリ(1,2-ブタジエン)フィルムの作成と、その酸素捕捉特性およびバリア特性を評価した。第 3 章では、より高い酸素捕捉

能を目指して、不飽和結合の密度高いポリノルボルネン誘導体とイミダゾール置換ポリノルボルネンを合成し、酸素捕捉特性とバリア特性についてまとめた。第4章では、4種類の層状ルイス酸塩をテンプレートとし、アイソタクチックポリアクリロニトリルを合成し、その立体規則性と誘電特性との相関を明らかにした。第5章では、本論文の成果を取りまとめ、将来展望について記述した。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ガスバリア性高分子フィルムをパッシブバリアフィルムとアクティブバリアフィルムに分類し、現状と技術課題について整理した上で、本論文で目的とする新しい酸素捕捉高分子フィルムの優位性と課題を位置付けた。また、エネルギー貯蔵に向けた様々な誘電体ポリマーの分子構造と誘電率、誘電損失、蓄電エネルギー密度および充放電効率などとの相関について概説するとともに、エネルギー密度の向上を目的とした分子設計および合成法を総括した。

第2章では、酸素捕捉高分子フィルムとして不飽和結合を有するポリ(1,2-ブタジエン)フィルムを設計した。従来のコバルトサレン錯体よりも低毒性の鉄サレン錯体を選択し、電子供与性のベンジルイミダゾール(bim)を軸塩基配位子として加え、酸化還元電位を $-0.35\text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ 付近に調節することで、酸化活性のない μ -オキソ複核鉄(III)錯体の生成が抑制され、ナフタレン酸コバルトよりも高い触媒活性が発現することを見出した。鉄錯体および不飽和脂肪酸エステルを含むシンジオタクチックポリ(1,2-ブタジエン)フィルムは $200\text{ mL(oxygen gas at STP) g(film)}^{-1}$ と高い酸素捕捉能を示し、これまで最大酸素捕捉能が報告されているナフタレン酸コバルト/ポリ(1,4-ブタジエン)フィルムの2倍に達した。また各種分光測定により、オレフィン部位の酸化の進行に伴うカルボニル基、カルボン酸基などの生成を明確にした。リノール酸メチル(ML)の添加により酸化反応が促進される一方、フィルム全体の酸素捕捉量はMLの二重結合部位に基づく捕捉量を大きく超えてポリ(1,2-ブタジエン)の二重結合とアリル位の3級炭素数に相当し、MLは酸化反応のトリガーおよびマトリクスポリマーの可塑剤として働くことが示された。本フィルムは、UV-vis測定より、可視光領域($>400\text{ nm}$)で97%以上の透過率を示し、一方、酸素との反応に伴い硬化が進行し、ガスバリア性が向上した。また、酸素捕捉剤として汎用される鉄粉と比べ、捕捉能に湿度依存性はなく、週～月単位で酸素捕捉・除去特性を維持できることを明らかにした。

第3章では、より高い酸素捕捉能を目指して、不飽和結合を密度高く有するポリノルボルネン、ポリエチリデンノルボルネンを対象とした。開環メタセシス重合により、分子量10万以上のポリマーを得た。さらに酸化触媒をフィルムに均一に分散させるため、軸塩基配位子となるイミダゾールを側鎖に置換したポリノルボルネン P(NB-im)、ポリエチリデンノルボルネン P(ENB-im)もそれぞれ合成した。鉄サレン錯体、MLとともに成膜したフィルムは、極めて高い酸素捕捉能を示し、P(ENB-im)フィルムでは $300\text{ mL(oxygen gas at STP) } \cdot \text{ g(film)}^{-1}$ に達し、従来報告さ

れているポリ(1,4-ブタジエン)フィルムや市販脱酸素剤の3倍以上であった。ポリマー主鎖に軸配位子であるイミダゾールを共有結合で導入することで、酸素捕捉性および酸化反応率の向上を明らかにした。P(ENB-im)フィルムは前述のポリ(1,2-ブタジエン)と同様に、酸素捕捉・除去能が空気湿度に関係なく、週～月単位で維持された。また熱水による触媒の染み出しが起こらないことも実証した。酸化前後で断面、表面ともにフィルムの欠損はなく均質であり、走査電子顕微鏡の元素マッピングからも、鉄錯体はフィルム内において均一分散していることを明らかにした。

第4章では、高分子誘電体フィルムとして、アイソタクチックポリアクリロニトリルを設計し、合成した。誘電率 ϵ については、Clausius-Mossottiの式 $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)=P_{LL}/V$ (P_{LL} :モル分極、 V :モル体積)より導かれる P_{LL}/V の大きな極性官能基としてシアノ基を選択した。 $^1\text{H-NMR}$ 、赤外分光法およびX線散乱により、塩化コバルトなど4種の層状結晶中へのアクリロニトリルの取り込みと、シアノ基-コバルト間での配位結合が重合条件下でも解離しないことを明らかにした。塩化コバルト結晶をテンプレートとした層間でのラジカル重合で得られるポリアクリロニトリルの立体規則性(メソーメソ三連子配列, mm)は0.89を示し、アイソタクチックポリマーを与えた。さらに、少量のピバロニトリルを結晶中に予め配位させることで、得られるポリマーの立体規則性(mm)は0.93まで向上した。塩化コバルトでのコバルト原子間距離(3.53 Å)とアイソタクチックポリアクリロニトリルのシアノ基間の距離(3.55 Å)は合致しており、周期的対称性の一致が立体規則性をもたらす要因であることを明らかにした。一方、同じ層状結晶である塩化マグネシウム(3.63 Å)や塩化ニッケル(3.47 Å)でも mm は0.55前後に留まり、テンプレート塩の金属間距離が厳密に寄与することが示された。得られたアイソタクチックポリアクリロニトリル($mm = 0.93$)で成膜した膜厚5-10 μm のフィルムは、比誘電率4.3であり、*iso*-PPの2倍以上の値であった。また、絶縁破壊強度は660 MV/mと大きく向上し、溶液ラジカル重合で得られるアタクチックポリアクリロニトリルと比べ2倍高く、蓄電エネルギー密度は6.7 J/cm³と大きく向上した(アタクチックポリアクリロニトリルの9倍以上)。誘電損失が小さく充放電効率も約90%あり、立体規則性の誘電特性への寄与を明らかにした。

第5章では、酸素捕捉フィルムおよび誘電体ポリマーフィルムに関する本研究の成果をまとめ、その優位性と位置づけ、将来展望について俯瞰的に総括した。特に、シンジオタクチック構造と側鎖オレフィンのアリル位を3級炭素とすることでポリマーの酸素酸化の進行に伴う酸素捕捉能の向上と、アイソタクチック構造とすることでポリマーの蓄電性の向上を明らかにし、立体配座を含め一次構造から見た直鎖ポリマーの分子設計の重要性と、更なる高機能化に向けた設計指針を提示した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書
氏名 王 宇 印

(2020 年 2 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	1.(報文) “Oxygen Scavenging and Oxygen Barrier Poly(1,2-butadiene) Films Containing an Iron-Complex Catalyst” <i>Macromol. Chem. Phys.</i> 2019 , 220, 1900294. <u>Yu Wang</u> , Motoharu Shoda, Ayako Hisama, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide.
○	2.(報文) “Facile Synthesis of Isotactic Polyacrylonitrile via Template Polymerization for Dielectric Energy Storage” <i>ACS Appl. Polym. Mater.</i> DOI: 10.1021 /acsapm.9b01074. <u>Yu Wang</u> , Ryota Nakamura, Takeo Suga, Shengtao Li, Yoshimichi Ohki, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu.
○	3.(報文) “Ultrahigh Oxygen-Scavenging Norbornene Copolymers Bearing an Imidazolyl Iron Complex: An Active and Sustainable Packaging Film” <i>Chem. Commun.</i> 2020 , 56, 964. <u>Yu Wang</u> , Yui Hasegawa, Takuma Serikawa, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide.
	4.(報文) “Macromolecule-Fe(salen) Complexes as an Oxygen-Scavenging and Active Packaging Film” <i>Pure Appl. Chem.</i> under revision. <u>Yu Wang</u> , Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演 (口頭)	1. 「高双極子モーメント含有高分子の合成、立体規則性、相分離と誘電特性」 第 67 回高分子年次大会 (2018. 5, 名古屋) <u>王 宇</u> , 須賀 健雄, 小柳津 研一, 西出 宏之
(ポスター)	1. “Precise Synthesis and Dielectric Properties of iso-Polyacrylonitrile by Iodine-transfer Controlled Radical Polymerization” IUPAC-FAPS 2017 Polymer Congress (2017. 10, Jeju, Korea) <u>Yu Wang</u> , Takeo Suga, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide 2. “Precise Synthesis and Dielectric Properties of iso-Polyacrylonitrile by Iodine-transfer Controlled Radical Polymerization” The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (2017. 8, Tokyo, Japan) <u>Yu Wang</u> , Takeo Suga, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide 3. 「アイソタクチックポリアクリロニトリルの精密合成およびその誘電特性」 第 66 回高分子年次大会 (2017. 5, 千葉) <u>王 宇</u> , 須賀 健雄, 小柳津 研一, 西出 宏之 4. “Oxygen Absorption Properties and the Structure of an Iron Catalyst / Polybutadiene Film” The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (2015. 11, Yokohama, Japan) <u>Yu. Wang</u> , Motoharu Shoda, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide
2. その他 (特許)	